

## Preparation of light coloured ester from carboxy and hydroxy compound - by catalytic esterification in presence of phosphinic acid and tin salts, then washing out catalyst

Patent Number : **DE19720257**

International patents classification : C07C-067/08 C07C-067/03 C07C-069/02 C07C-069/34 C07C-069/52

**Abstract :**

DE19720257 C Preparation of light coloured carboxylic acid esters comprises the catalytic esterification of carboxy compounds with hydroxy compounds, and then washing out the catalyst. The reaction is carried out in the presence of phosphinic acid and tin salts. The use of mixtures of phosphinic acid and tin salts as esterification catalysts is also claimed. USE - The process is used to produce esters of lower alkanic acids, fatty acids, hydroxyacids such as lactic or citric acid, or dicarboxylic acids; and for transesterification of lower alkyl fatty acid esters and mono-, di- or tri-glycerides, which may be synthetic. ADVANTAGE - The esters are stable against oxidation and therefore do not change colour. They contain very little phosphorus since the combination of tin salts and phosphinic acids forms compounds that are easily washed out of the ester at the end of the reaction. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19720257 C1 19980709 DW1998-32 C07C-067/08 5p \* AP: 1997DE-1020257 19970516

Priority n° : 1997DE-1020257 19970516

Covered countries : 1

Publications count : 1

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : ESKUCHEN R; FALKOWSKI J

**• Accession codes :**

Accession N° : 1998-363826 [32]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-111980

**• Update codes :**

Basic update code : 1998-32

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: E10-G02B2 E10-G02E

Derwent Classes : E19

Compound Numbers : 9832-A1501-P 9832-

A1502-P

**Others :**

API Access. Nbr

API 9852474

This Page Blank (uspto)



⑯ Patentschrift  
⑯ DE 197 20 257 C 1



⑯ Int. Cl. 6:  
**C 07 C 67/08**  
C 07 C 67/03  
C 07 C 69/02  
C 07 C 69/34  
C 07 C 69/52  
// B01J 31/04

⑯ Aktenzeichen: 197 20 257.8-44  
⑯ Anmeldetag: 16. 5. 97  
⑯ Offenlegungstag: -  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 9. 7. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber: Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE	⑯ Erfinder: Falkowski, Jürgen, 40627 Düsseldorf, DE; Eskuchen, Rainer, Dr., 40764 Langenfeld, DE
	⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 44 30 086 A1

⑯ Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Carbonsäureester  
⑯ Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch katalytische Veresterung bzw. Umesterung von carboxylgruppenhaltigen Verbindungen mit Hydroxylverbindungen und anschließendes Auswaschen der Katalysatoren, bei dem man die Reaktion in Gegenwart von Phosphinsäure und Zinnsalzen durchführt. Die Produkte sind besonders hellfarbig, oxidationsstabil und weisen einen niedrigen Phosphorgehalt auf.

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Carbonsäureestern über den Weg der Veresterung bzw. Umesterung in Gegenwart einer Mischung von Phosphor- und Zinnverbindungen sowie die Verwendung dieser Mischung als Katalysatoren für die Veresterung bzw. Umesterung.

## Stand der Technik

10 Die Herstellung hellfarbiger, oxidationsunempfindlicher Carbonsäureester wird üblicherweise in Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Phosphinsäure, durchgeführt, da eine nachträgliche Bleiche verfärbter Produkte häufig zu Produktschädigungen führt und zudem sehr kosten intensiv ist. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der erhöhte Phosphorestergehalt in den Produkten, der die anwendungstechnischen Eigenschaften der Ester nachteilig beeinflußt und der sich weder durch Auswaschen noch durch Hydrolyse signifikant vermindern läßt.

15 Demzufolge hat die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch eine ausgezeichnete Farbqualität (Hazenfarbzahl kleiner 30) und einen niedrigen Phosphorgehalt (kleiner 50 ppm) auszeichnen sollten.

## Beschreibung der Erfindung

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Carbonsäureestern durch katalytische Veresterung bzw. Umesterung von carboxylgruppenhaltigen Verbindungen mit Hydroxylverbindungen und anschließendes Auswaschen der Katalysatoren, bei dem man die Reaktion in Gegenwart von Phosphinsäure und Zinnsalzen durchführt.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verwendung von Katalysator-Mischungen auf Basis von Phosphinsäure und Zinnsalzen nicht nur zu hellfarbigen, oxidationsstabilen Estern führt, sondern daß sich die Phosphorverbindungen in Gegenwart der Zinnsalze auch leicht auswaschen und damit abtrennen lassen, so daß der kritische Phosphorgehalt in den Estern zuverlässig unterschritten wird.

## 30 Carboxylgruppenhaltige Verbindungen

35 Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können Carbonsäuren verestert oder Carbonsäureester einer Umesterung unterworfen werden. Dementsprechend kommen als carboxylgruppenhaltige Ausgangsverbindungen für die Veresterung zunächst ein- oder mehrwertige Carbonsäuren der Formel (I) in Frage



40 in der  $R^1$  für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe, A für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxy-, und/oder carboxysubstituierten Alk(en)ylrest mit 1 bis 64, vorzugsweise 5 bis 21 und insbesondere 7 bis 17 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder 1 steht. Typische Beispiele sind die einfachen Monocarbonsäuren Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure sowie die Fettsäuren als da sind: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von technischen Kokos- oder Talgfettsäuren mit 12 bis 18 bzw. 16 bis 18 Kohlenstoffatomen. Für den Fall, daß  $R^1$  nicht für Wasserstoff, sondern für eine Carboxylgruppe steht, kommen als Ausgangsstoffe auch Dicarbonsäuren in Frage, wie beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Adipinsäure, Dodecanisäure sowie die Dimer- bzw. Trimerfettsäuren auf Basis von Öl- und Erucasäure. Beispiele für substituierte Mono- oder Dicarbonsäuren sind Milchsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure.

45 Für die Umesterung kommen als carboxylgruppenhaltige Verbindungen Carbonsäuren niedrigalkylester der Formel (II) in Betracht,



55 in der  $R^2CO$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Typisch Beispiele sind die Ester der oben genannten Monocarbonsäuren mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanol und tert.-Butanol. Vorzugsweise werden die Methylester der Fettsäuren in die Umesterung eingesetzt. Als Alternative können auch Fettsäureglyceride der Formel (III) umgeestert werden,



65 in der  $R^4CO$ ,  $R^5CO$  und  $R^6CO$  unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen. Hierbei kann es sich um synthetische Triglyceride bzw. technische Mono-

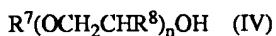
/Di-/Triglyceride handelt, die man durch Veresterung der eingangs genannten Monocarbonsäuren mit Glycerin erhält. Typischerweise werden Triglyceride auf Basis von technischen Vorlauftettsäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Kokosfettsäuren in die Umesterung eingesetzt. Neben den synthetischen Triglyceriden können auch natürliche Fette und Öle wie beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Erdnußöl, Leinöl, Korianteröl, Meadowfoamöl, Rindertalg, Schweineschmalz und dergleichen eingesetzt werden.

5

### Hydroxylverbindungen

Typische Beispiele für Hydroxylverbindungen, die in die Veresterung bzw. Umesterung eingesetzt werden können, sind primäre Alkohole der Formel (IV),

10



in der  $R^7$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18 und insbesondere 12 bis 16 Kohlenstoffatomen,  $R^8$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und  $n$  für 0 oder Zahlen von 1 bis 50 steht. Exemplarisch genannt seien Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanol, tert.-Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen sowie deren Addukte mit 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Vorzugsweise werden technische Kokos- und/oder Talgfettalkohole mit 12 bis 18 bzw. 16 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 2 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Mol Ethylenoxid eingesetzt. Als Hydroxylverbindungen können auch Polyole eingesetzt werden. Polyole, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

15

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol, Butylenenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

20

30

35

40

### Phosphinsäuren und Zinnsalze

Die Phosphinsäure wird üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 und insbesondere 0,05 bis 0,1 Gew.-% – bezogen auf die Carbonsäureverbindungen – eingesetzt. Bei den Zinnsalzen handelt es sich vorzugsweise um Halogenide, Acetate, Oxalate und dergleichen in der Oxidationsstufe (+2). Ihre Einsatzkonzentration kann ebenfalls 0,001 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 und insbesondere 0,05 bis 0,1 Gew.-% – bezogen auf die Carbonsäureverbindungen – betragen.

45

55

60

65

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden hellfarbige, oxidationsstabile Ester erhalten, die sich durch einen niedrigen Phosphorgehalt auszeichnen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Mischungen aus Phosphinsäure und Zinnsalzen im Gewichtsverhältnis 1 : 99 bis 99 : 1, vorzugsweise 10 : 90 bis 90 : 10 und insbesondere 40 : 60 bis 60 : 40 als Veresterungs- bzw. Umesterungskatalysatoren.

Allgemeine Herstellvorschrift. In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rücklaufkühler und Wasserabscheider wurden Heptansäure und Triethylenglycol vorgelegt und aufgeheizt. Bei einer Temperatur von 80°C wurden Phosphinsäure und/oder Zinn-(II)-oxalat zudosiert; anschließend wurde die Mischung auf 220°C erhitzt und das Kondensationswasser kontinuierlich abdestilliert. Nach Abschluß der Veresterung wurde die nicht umgesetzte Heptansäure abdestilliert, bis die Säurezahl auf einen Wert 0,5 abgesunken war. Anschließend wurde der Ansatz auf 60°C abgekühlt, der Katalysator durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und der Ester über Tonsil als Filterhilfsmittel über eine Nutsche aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Schließlich wurde das Wasser als untere Phase mit Hilfe eines Scheidetrichters von der oberen organischen Wertphase abgetrennt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die Beispiele 1 und 2 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1

Veresterung von Heptansäure mit Triethylenglycol (Mengenangaben als Gewichtsteile)

	Zusammensetzung / Eigenschaften	V1	V2	V3	V4
	Heptansäure	69,1	69,1	69,2	69,2
10	Triethylenglycol	30,8	30,8	30,75	30,7
	Phosphinsäure	-	0,1	0,03	0,03
15	Zinn-(II)-oxalat	0,1	-	0,02	0,07
	<b>Farbzahl [Hazen]</b>	91	25	27	19
	<b>Phosphorgehalt im Ester [ppm]</b>	-	300	31	< 2

## 20 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Carbonsäureestern durch katalytische Veresterung bzw. Umesterung von carboxylgruppenhaltigen Verbindungen mit Hydroxylverbindungen und anschließendes Auswaschen der Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von Phosphinsäure und Zinnsalzen durchführt.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als carboxylgruppenhaltige Verbindungen ein- oder mehrwertige Carbonsäuren der Formel (I) verestert,



in der  $R^1$  für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe, A für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxy- und/oder carboxysubstituierten Alk(en)yenrest mit 1 bis 64 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder 1 steht.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als carboxylgruppenhaltige Verbindungen Carbonsäureniedrigalkylester der Formel (II) umestert,



in der  $R^2CO$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^3$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

40 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als carboxylgruppenhaltige Verbindungen Fett-säureglyceride der Formel (III) umestert,



50 in der  $R^4CO$ ,  $R^5CO$  und  $R^6CO$  unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydroxylverbindungen primäre Alkohole der Formel (IV) einsetzt,



in der  $R^7$  für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^8$  für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 50 steht.

60 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydroxylverbindungen Polyole einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Glycerin, Alkylenglyolen, technischen Oligoglyceringemischen, Methylolverbindungen, Niedrigalkylglucosiden, Zuckeralkoholen, Zuckern und Aminozukern.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphinsäure in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-% – bezogen auf die Carbonsäureverbindungen – einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinnsalze in der Oxidationsstufe (+2) einsetzt.

65 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zinnsalze in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-% – bezogen auf die Carbonsäureverbindungen – einsetzt.

10. Verwendung von Mischungen aus Phosphinsäure und Zinnsalzen als Veresterungs- bzw. Umesterungskatalysa-

toren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**